

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

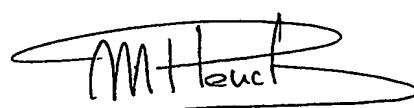
Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 OCT. 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354701

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

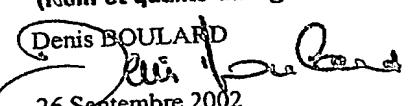
| | | | |
|--|----------------------|---|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 26 SEPT 2002 | | Réservé à l'INPI | |
| LIEU 75 INPI PARIS B | | NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE | |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0211949 | | L'OREAL Denis BOULARD - D.I.P.I. 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY Cedex FRANCE | |
| DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 SEP. 2002 | | | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02280/SD | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> | | | |
| Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> | | | |
| Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> | | | |
| Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale <input type="checkbox"/> | | N° N° | Date <input type="text" value=" / / "/> Date <input type="text" value=" / / "/> |
| Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> | | N° | Date <input type="text" value=" / / "/> |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | | |
| Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° | |
| | | Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° | |
| | | Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° | |
| | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | L'ORÉAL | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | SA | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | . . . | |
| Adresse | Rue | 14, rue Royale | |
| | Code postal et ville | 75008 | PARIS |
| Pays | | France | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | 01.47.56.80.61 | |
| N° de télécopie (facultatif) | | 01.47.56.73.88 | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'ORIGINALITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

| | | |
|------------------------------|-----------------|------------------|
| REMISE DES PIÈCES | | Réserve à l'INPI |
| DATE | 26 SEPT 2002 | |
| IEU | 75 INPI PARIS B | |
| N° D'ENREGISTREMENT | 0211949 | |
| NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | |

DB 540 V / 260899

| | | |
|---|-----|--|
| 1. Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i> | | OA02280/SD |
| 2. MANDATAIRE | | |
| Nom | | BOULARD |
| Prénom | | Denis |
| Cabinet ou Société | | L'ORÉAL |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | 4412 |
| Adresse | Rue | 6 rue Bertrand Sincholle |
| Code postal et ville | | 92585 CLICHY Cedex |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | | 01.47.56.80.61 |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | | 01.47.56.73.88 |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | | |
| 3. INVENTEUR (S) | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée |
| 4. RAPPORT DE RECHERCHE | | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non |
| 5. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | |
| | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>): |
| 6. Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes | | |
| 7. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i> | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI |
|  Denis BOULARD 26 Septembre 2002 | | M. MARTIN |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique.

La présente invention se rapporte également à des compositions cosmétiques comprenant de tels polymères.

Divers types de polymères sont conventionnellement utilisés dans les compositions cosmétiques en raison des diverses propriétés qu'ils peuvent apporter à ces compositions.

Ils sont par exemple utilisés dans des compositions de maquillage ou de soin de la peau, des lèvres ou des phanères telles que des vernis à ongles ou des compositions pour les cheveux.

Cependant, en utilisant au sein d'une même composition deux polymères incompatibles, c'est à dire non miscibles dans un même solvant, le formateur est confronté, du fait de l'incompatibilité des polymères, à des problèmes de séparation de phases, voire de décantation, et de manière générale à l'obtention d'une composition non homogène. Ces problèmes ne pouvaient être jusqu'ici résolus que par la présence dans la composition d'un composé permettant de compatibiliser les polymères entre eux.

Le but de la présente invention est de proposer un polymère qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, permette que cette composition ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des compositions de l'art antérieur.

Ce but est atteint, conformément à la présente invention, grâce à un polymère, dit polymère séquencé, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuses (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

En incorporant ces nouveaux polymères dans des compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains de ces polymères décrits plus en détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes. De manière générale, ces polymères peuvent être incorporés dans des compositions à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10% et présentent une facilité de formulation. Utilisés dans des produits pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coiffant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant un tel polymère.

Un autre objet de l'invention est aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique selon l'invention.

L'invention se rapporte encore à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

L'invention se rapporte enfin à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

5 Spécifiquement, le polymère, selon l'invention, est un polymère linéaire. Cela signifie que l'invention n'entend pas couvrir les polymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

10 De préférence, le polymère selon l'invention est soluble et/ou dispersible, à température ambiante (25°C), à une teneur en matière active d'au moins 10% en poids dans au moins un solvant (notamment solvant organique).

15 Le polymère selon l'invention comprend au moins une première séquence (ou bloc) et au moins une deuxième séquence (ou bloc) incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuse (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

20 L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

25 On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

30 La masse moyenne en poids (M_w) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 150 000 g/Mol, elle va par exemple de 35 000 à 150 000 g/Mol, et mieux de 45 000 à 100 000 g/Mol.

35 La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale 40 000, elle va par exemple de 10 000 à 40 000, et mieux de 12 000 à 25 000.

40 De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, de préférence supérieur ou égal à 2,5, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, compris entre 2,8 et 6.

45 Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

50 Le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère et est lui-même un polymère statistique.

55 Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique de température).

Pour mesurer la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMA de Polymer TA Instruments (modèle DMA2980), sur un échantillon de film de polymère d'environ $200 \pm 50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 10 mm de largeur et 15 mm de longueur, après séchage pendant 24 heures à 23°C et 50-55 % d'humidité relative. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon subit une force statique de 0,01 N à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de $\pm 8 \mu\text{m}$ à la fréquence de 1 Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150°C à $+220^\circ\text{C}$, avec une variation de température de 3°C par minute.

On mesure alors le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction de la température.

De ces mesures, on déduit les modules dynamiques E' de conservation et E'' de perte, ainsi que le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

Puis on trace la courbe des valeurs de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; cette courbe présente au moins un pic. La température de transition vitreuse T_g du polymère correspond à la température à laquelle se situe le sommet de ce pic.

Lorsque la courbe présente au moins 2 pics (dans ce cas, le polymère présente au moins 2 T_g), on prend comme valeur de T_g du polymère testé la température pour laquelle la courbe présente le pic de plus forte amplitude (c'est à dire correspondant à la plus grande valeur de $\text{tg}\delta$; on ne considère dans ce cas que la T_g « majoritaire » comme valeur de T_g du polymère testé).

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20°C , de préférence supérieur à 30°C , et mieux supérieur à 40°C .

La première séquence a avantageusement une T_g supérieure ou égale à 40°C , par exemple une T_g allant de 40 à 120°C , de préférence supérieure à 50°C , et mieux supérieure à 60°C . De préférence, la proportion de la séquence de T_g supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

La deuxième séquence a avantageusement une T_g inférieure ou égale à 20°C , par exemple de 20 à -80°C , de préférence inférieure à 15°C , et mieux inférieur à 10°C . De préférence, la proportion de la séquence de T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

La première séquence, qui a avantageusement une T_g supérieure ou égale à 40°C , est un homopolymère ou un copolymère, et est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, supérieures ou égales à 40°C . De préférence encore, cette première séquence est un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la T_g de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de T_g supérieure ou égale à 40°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

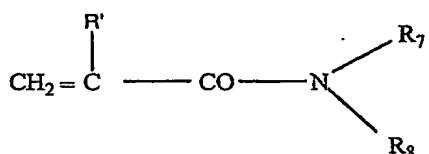
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$

dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R₁ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle, ou isononyl ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide,

- le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,

- et leurs mélanges.

Les monomères particulièrement préférés pour la première séquence sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

La deuxième séquence, qui a avantagéusement une Tg inférieure ou égale à 20°C, est un homopolymère ou un copolymère, et est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, inférieures ou égales à 20°C.

Les monomères dont les homopolymères ont des Tg inférieures ou égales à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de Tg inférieures ou égales à 20°C du polymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R_3 représente un alkyle en C_1 à C_{12} - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par

exemple méthoxy-POE, où R_3 représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$,
 5 R_4 représentant un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

- les esters de vinyle de formule $R_5-CO-O-CH = CH_2$
 10 où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} , tels que l'éther de vinyle et de
 15 méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyle.

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

20 Les monomères particulièrement préférés pour la deuxième séquence sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

25 Néanmoins, chacune des séquences peuvent contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.
 Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

30 Chacune des première et/ou deuxième séquences peut comprendre un monomère constitutif de l'autre séquence en une quantité généralement inférieure ou égale à 20%, par exemple de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% et, mieux encore, de 7 à 12% en poids du poids total de la première et/ou de la deuxième séquence.

35 La première séquence, qui a avantageusement une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et/ou la deuxième séquence, ayant avantageusement une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères différents appelés monomères additionnels.

40 La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont de préférence choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

45 a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci

5 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicone tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane,
- et leurs mélanges.

10 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

15 Le polymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),

20

- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,

25

- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

30 Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants.

Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est à dire à un pourcentage en monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.

35 La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.

L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ; on peut citer par exemple le 2,5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox® 141 par la société Akzo Nobel.

40 L'invention concerne également les compositions cosmétiques comprenant le polymère de structure spécifique, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 à 45 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère selon l'invention.

Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

50 Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié, physiologiquement acceptable, dans lequel le polymère selon l'invention se trouve sous forme dissoute ou dispersée. La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2

55

à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂, et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

5 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

10 La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

15 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

20 La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

25 Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucale d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le disonoranoate de diéthyléneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyoctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

40 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

5 Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les 10 alkanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

20 Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER.

25 La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa . La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

30 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

35 Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la crésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

40 Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

45 La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

50 Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

55 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme

les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

5 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.
 10 Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.
 15 Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.
 20 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
 25 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.
 30 Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de 35 copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques 40 dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

5 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

10 15 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

20 25 La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

30 35 La composition selon l'invention peut également être un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporiseurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

40 Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les polymères selon l'invention. Les quantités sont exprimées en gramme.

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 896

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel). Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane. Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

5 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

10 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 63°C.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly (acide acrylique/acrylate de méthyle)

15 100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 30 g d'acide acrylique, 30 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).
Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

20 25 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.
On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

30 35 40 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/acrylate de méthyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle.
Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 50 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 17 000, soit un indice de polydispersité I de 2,95.
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 49°C.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle)

45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (acide acrylique/méthacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle) ayant une Tg de 85°C, une deuxième séquence polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acide acrylique/acrylate de méthyle/polyacrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 53 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 17 500, soit un indice de polydispersité I de 3,03.
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

Exemple 4 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -80°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

40

Exemple 5 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

55

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

Exemple 6 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 50 g d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 150 g d'isododécane et 1,5 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 100 g d'isododécane, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.
Il a une température de transition vitreuse (Tg) de 58°C.

Exemple 7 : Vernis à ongles

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante

| | | |
|----|--|--------------|
| 45 | Polymère de l'exemple 1 | 23,8 g en MA |
| | Acétate de Butyle | 24,99 g |
| | Isopropanol | 10,71 g |
| | Hexylène Glycol | 2,5 g |
| | DC RED 7 Lake | 1 g |
| 50 | Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis) | 1,3 g |

Après application sur les ongles, ce vernis a été jugé comme présentant de très bonnes propriétés de tenue et de résistance aux chocs.

Exemple 8 : Composition de mascara

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

| | | |
|----|--|------------|
| 5 | Cire d'abeille | 8 g |
| | Cire de paraffine | 3 g |
| | Cire de carnauba | 6 g |
| | Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis) | 5,3 g |
| 10 | Carbonate de propylène | 1,7 g |
| | Charge | 1 g |
| | pigments | 5 g |
| | Polymère de l'exemple 4 | 12 g en MA |
| | Isododécane | qsp 100 |
| 15 | La tenue du film de mascara, après application sur les cils, a été jugée comme très satisfaisante. | |

Exemple 9 : Stick de rouge à lèvres

20 La composition de rouge à lèvres suivante est préparée :

| | | |
|----|--|------------|
| | Cire de polyéthylène | 15 % |
| | Polymère de l'exemple 5 | 10 % en MA |
| 25 | Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats) | 26 % |
| | Isododécane | qsp 100 |
| | Pigments | 8,6 % |

30 Le film de composition obtenu après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés de tenue.

Exemple 10 : Fond de teint E/H

On prépare une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

| | | | |
|----|---------|---|-------------|
| 35 | Phase A | Cetyl Dimethicone copolyol (ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT) | 3 g |
| | | Succinate d'isostéaryl diglycéryle (IMWITOR 780K de la société CONDEA) | 0,6 g |
| | | Isododécane | 18,5 g |
| | | Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes) | 10 g |
| | | Polymère de l'exemple 5 | 8,7 g en MA |
| | | Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours) | 8 g |
| | | Parfum | 0,5 g |
| | Phase B | Eau | qsp 100 |
| | | Sulfate de magnésium | 0,7 g |
| | | Conservateur (Methylparaben) | 0,2 g |
| | Phase C | Eau | 2 g |
| | | Conservateur (Diazolinyl urée) | 0,25 g |

Exemple 11 : Laque

- 1) Mise en dispersion dans l'eau du polymère de l'exemple 5
5. Dans un réacteur de 500ml, on introduit 20g du polymère de l'exemple 5, préalablement séché, et 80g de méthyl éthyl cétone
On laisse sous agitation à température ambiante jusqu'à solubilisation du polymère (environ une heure).
On introduit dans le réacteur une solution aqueuse comprenant 80g d'eau et 2.47g d'amino-2 méthyl propanol sous vive agitation en 5 minutes.
On laisse le mélange sous agitation 15 minutes supplémentaires.
Puis la méthyl éthyl cétone est évaporée par distillation pour récupérer le polymère en dispersion dans l'eau à 19 % en matière active.
- 15 2) On prépare un aérosol comprenant 30 g de la dispersion aqueuse du polymère ci-dessus, 20 g d'éthanol et 35 g de diméthyléther jouant le rôle de gaz propulseur et l'on complète à 100 g avec de l'eau.
20 Cette laque, une fois pulvérisée sur les cheveux, permet l'obtention d'une coiffure ayant une bonne tenue et un toucher non collant.

REVENDICATIONS

5 1. Polymère comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et ledit polymère ayant une indice de polydispersité I supérieur à 2.

10 2. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

15 3. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.

20 4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est soluble et/ou dispersible, à température ambiante, à une teneur en matière active d'au moins 10% en poids dans au moins un solvant.

25 5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 150 000 g/Mol.

30 6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 150 000 g/Mol, et mieux de 45 000 à 100 000 g/Mol.

35 7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 40000.

40 8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 40 000, et mieux de 12 000 à 25 000.

45 9. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

50 10. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C.

55 11. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

60 12. Polymère selon la revendication 10, caractérisé en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

65 13. Polymère selon la revendication 11, caractérisé en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75%, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45% en poids du polymère.

70 14. Polymère selon l'une des revendications 10 ou 12, caractérisé en ce que la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C a une Tg allant de 40°C à 120°C.

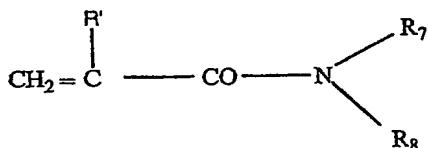
15. Polymère selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C a une Tg allant de 20°C à -80°C.

16. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C.
17. Polymère selon la revendication 16, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}_1$, dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), ou R_1 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} .

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate
d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- le styrène et ses dérivés tels que le chlorostyrène,
- et leurs mélanges.

18. Polymère selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le styrène et leurs mélanges.

19. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C.

20. Polymère selon la revendication 19, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R₃ représente un alkyle en C₁ à C₁₂ - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₃ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule CH₂ = C(CH₃)-COOR₄,

R₄ représentant un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F);

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂, tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyl ;
 - les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
 - et leurs mélanges.

21. Polymère selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

22. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

23. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges

24. Polymère selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire.

25. Polymère selon l'une des revendications 22 à 24 caractérisé en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

26. Procédé de préparation d'un polymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation,
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'amorceur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie du solvant de polymérisation sont introduits,

- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' au bout duquel le mélange est refroidi
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

5 27. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de polymérisation est de 60-120°C.

10 28. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

15 29. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère.

20 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 et 29, caractérisée en ce qu'elle comprend un milieu physiologiquement acceptable, dans lequel le polymère se trouve sous forme soluble ou dispersée.

25 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 ou 30, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un milieu hydrophile comprenant de l'eau et les mélanges d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols.

30 32. Composition cosmétique selon l'une des revendications 28 à 31, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

35 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

40 34. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 33, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

45 35. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 34, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes, comme les pigments, les nacres et les paillettes.

50 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 35, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, des charges.

55 37. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs ingrédient(s) choisis parmi les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs et leurs mélanges.

55 38. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 37, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de

solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.

5 39. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 28 à 38, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques .

10 40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit capillaire, tel qu'une laque ou un shampooing.

15 41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis à ongles.

20 42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.

25 43. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.

44. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage du teint.

25 45. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 28 à 45.

30 46. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition.

47. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

| | |
|---|---------------|
| Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> | OA02280/BN/SD |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | 0211949 |

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Polymères séquencés et compositions cosmétiques contenant de tels polymères

LE(S) DEMANDEUR(S) :

L'ORÉAL
14, rue Royale
75008 PARIS
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

| | | | |
|--|----------------------|---------------------------|-----------|
| Nom | | LION | |
| Prénoms | | Bertrand | |
| Adresse | Rue | 3, rue Monsieur Le Prince | |
| | Code postal et ville | 95270 | LUZARCHES |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | L'OREAL | |
| Nom | | MARTIN | |
| Prénoms | | Nathalie | |
| Adresse | Rue | 18, rue de la Mardelle | |
| | Code postal et ville | 95270 | VIARNES |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | L'OREAL | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) | | | |
| DU (DES) DEMANDEUR(S) | | | |
| OU DU MANDATAIRE | | | |
| (Nom et qualité du signataire) | | | |
| 17 janvier 2003 <i>Denis Boulard</i> Denis BOULARD | | | |

PCT Application

FR0302848

